



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11186277 A**(43) Date of publication of application: **09.07.99**

(51) Int. Cl. **H01L 21/324**
C30B 33/02
H01L 21/02
H01L 21/26

(21) Application number: **09364142**(22) Date of filing: **17.12.97**(71) Applicant: **SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD**

(72) Inventor: **ABE TAKAO**
KOBAYASHI NORIHIRO
KATO MASAHIRO

(54) SINGLE CRYSTAL SILICON WAFER AND HEAT TREATMENT METHOD THEREOF**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a single crystal silicon wafer where crystal defects such as COP (crystal originated particle) present on the surface part of a wafer are reduced to an irreducible minimum so as to provide a device use single crystal silicon wafer which is excellent in electrical properties such as oxide film breakdown voltage, electrical reliability and others and to combine proper single crystal silicon pull-up conditions and hydrogen annealing conditions together so as to improve a defect-free single crystal silicon wafer in productivity, to lessen hydrogen gas in consumption, and to lessen the single crystal wafer in manufacturing cost.

SOLUTION: A single crystal silicon wafer formed by growing a single crystal silicon rod through a Czochralski method is thermally treated in a reducing atmosphere through a method, wherein the wafer is obtained from a single crystal rod which is obtained as pulled up at a growth rate of 0.6 mm/min or above and contains oxygen of concentration 16 ppma and where hollow COPs each 60 to 130 nm in size are densely present, and the wafer is subjected to a heat treatment in which the wafer is subjected to annealing carried out at 1200°C or above for one second or more through a quick heating/quick cooling device or the wafer is subjected to annealing carried out at 1200°C or above for thirty minutes or more through a batch heat treatment oven, and a defect-free single crystal silicon wafer is obtained.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-186277

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 9 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/324		H 0 1 L 21/324	X
C 3 0 B 33/02		C 3 0 B 33/02	
H 0 1 L 21/02		H 0 1 L 21/02	B
21/26		21/26	F
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-364142	(71) 出願人	000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月17日	(72) 発明者	阿部 孝夫 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半 導体株式会社半導体磯部研究所内
		(72) 発明者	小林 徳弘 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半 導体株式会社半導体磯部研究所内
		(72) 発明者	加藤 正弘 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半 導体株式会社半導体磯部研究所内
		(74) 代理人	弁理士 好宮 幹夫

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウエーハの熱処理方法ならびにシリコン単結晶ウエーハ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 C O P等のウエーハ表面、表層部に存在する結晶欠陥を最小限に抑えたシリコン単結晶ウエーハを作製し、酸化膜耐圧、信頼性試験等の電気特性に優れたデバイス用シリコン単結晶ウエーハを提供する。そして、適切なシリコン単結晶引上げ条件と水素アニール処理条件とを組合せて、無欠陥シリコン単結晶ウエーハの生産性の向上、水素ガスの少量化、コストダウン等を達成する。

【解決手段】 チョクラルスキー法によりシリコン単結晶棒を成長させて得たシリコン単結晶ウエーハを還元性雰囲気中で熱処理する方法において、単結晶の成長速度を0.6mm/min 以上として引上げて得られた、含有酸素濃度が16ppma以下で、かつ1個のサイズが60~130nm で空洞のC O Pが高密度に存在する単結晶棒から得られたウエーハに対して、急速加熱・急速冷却装置を用いて1200℃以上、1秒以上、あるいはバッチ式熱処理炉で1200℃以上、30分以上のアニール熱処理を行うシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法と無欠陥シリコン単結晶ウエーハ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チョクラスキー法によりシリコン単結晶棒を成長させ、該単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハを還元性雰囲気中で熱処理する方法において、シリコン単結晶の成長速度を 0.6 mm/min 以上として引上げて得られた、含有酸素濃度が 16 ppm 以下の COP が高密度に存在するシリコン単結晶棒からスライスして得られたウエーハに対して、急速加熱・急速冷却装置を用いて 1200℃ 以上の温度で、1 秒間以上のアニール熱処理を行うことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

【請求項 2】 チョクラスキー法によりシリコン単結晶棒を成長させ、該単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハを還元性雰囲気中で熱処理する方法において、シリコン単結晶の成長速度を 0.6 mm/min 以上として引上げて得られた、含有酸素濃度が 16 ppm 以下の COP が高密度に存在するシリコン単結晶棒からスライスして得られたウエーハに対して、バッチ式熱処理炉を用いて 1200℃ 以上の温度で、30 分以上のアニール熱処理を行うことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

【請求項 3】 前記熱処理がされるシリコン単結晶中に高密度に存在する COP のサイズが 60~130 nm であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載したシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

【請求項 4】 前記 COP が 1 個の空洞からなる結晶欠陥であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載したシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

【請求項 5】 COP のサイズが 60~130 nm であるシリコンウエーハに還元性雰囲気下で 1200℃ 以上の熱処理を施すことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

【請求項 6】 COP が 1 個の空洞からなる結晶欠陥であるシリコンウエーハに還元性雰囲気下で 1200℃ 以上の熱処理を施すことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

【請求項 7】 前記還元性雰囲気を、100% 水素雰囲気、あるいは水素とアルゴンの混合雰囲気とすることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載したシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法。

【請求項 8】 前記請求項 1 ないし請求項 7 に記載した熱処理方法によりウエーハ中の COP が消滅されたシリコン単結晶ウエーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はチョクラスキー法（以下、CZ 法と略記することがある）により成長させたシリコン単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法とこの方法により結晶欠陥密度を

著しく低減させたシリコン単結晶ウエーハに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、シリコン単結晶ウエーハの結晶欠陥を消滅させる方法としては、専らウエーハを高温で水素アニールする方法が採られてきた。この方法では、酸素析出物をより積極的に水素により還元溶解し、表面酸化膜がなくなると酸素の外方拡散が増速されることから欠陥を消滅させるものである。しかし、その典型的な条件である 1200℃ で 60 分の水素アニールを行っても、ウエーハ表面近傍には結晶欠陥が残存し、また酸素析出物が残留しているため、連続して内部より外方拡散してくる酸素によって酸素析出物の再形成が起こることが知られている。さらにこの方法は、水素アニール処理する前の結晶の履歴に強く依存することから、水素アニール処理するウエーハにはもともと結晶欠陥の少ないものが選ばれていた。

【0003】これとは別の方法として、単結晶成長速度を遅くして結晶欠陥を減少させる方法が行われてきたが、この方法では、結晶欠陥の数を減少させることはできるが、サイズが大きくなって結果的にはデバイスの酸化膜耐圧等の電気特性を劣化させる原因となっている。このように、シリコン単結晶ウエーハに水素アニールを行っても結晶欠陥を十分に消滅させることが困難であり、単結晶引上げ速度を遅くしても欠陥サイズが大きくなるため、水素アニールしても消滅しにくいという状況に陥っているのが現状である。

【0004】一方、近年デバイス工程において歩留まりを低下させる原因としても COP (Crystalline Originated Particle) の存在が挙げられている。COP とは、結晶成長時に導入される結晶欠陥のひとつであり、正八面体構造の空洞型の欠陥であることがわかっている。この COP は、鏡面研磨後のシリコンウエーハをアンモニアと過酸化水素の混合液で洗浄すると、ウエーハ表面にピットが形成され、このウエーハをパーティクルカウンターで測定すると、ピットも本来のパーティクルとともにパーティクルとして検出される。このようなピットを本来のパーティクルと区別するために COP と呼称されている。

【0005】そして、ウエーハの表面に存在する COP は、電気的特性を劣化させる原因となる。例えば、デバイスの重要な電気的特性である信頼性試験、なかでも酸化膜の経時絶縁破壊特性 (Time Dependent Dielectric Breakdown: TDD B) は、COP と関係があり、これを向上させるためには COP を減少させることが必要となっている。

【0006】また、通常の酸化膜耐圧 (Time Zero Dielectric Breakdown: TZDB) にも影響を及ぼしているといわれている。さらに、COP はデバイス工程においても悪影響を及ぼしているといわれている。例えば、SOI (Silicon

On Insulator) ウエーハ表面にCOPがあると、エッチング工程や熱処理工程でCOPを貫通したエッチャントや雰囲気ガスにより、埋め込み酸化膜がエッチングされたり、配線工程で段差が生じ、断線の原因となり、歩留まりの低下を導くというものである。

【0007】このCOPを減少させる方法として、水素アニールがあるが、現状の典型的な処理条件でアニールを行ってもウエーハ表面のCOPは完全には消滅せず、若干残留しており、さらに比較的表面近傍にもCOPが残存している。ウエーハ表面のCOPが消滅しない理由は、例えば、1200℃、60分の高温で水素アニールしても、ウエーハ内部にCOPは残っており、水素アニール中に表面がエッチングされ、内部のCOPが表面に現れてくるが、その後、降温条件になり温度が低下すると降温直前に表面に現れたCOPは降温中には消滅しにくくなり、降温中に表面に現れたCOPはさらに消滅しにくくなる。降温中にCOPが現れないようにするには、降温速度を速くする必要がある。

【0008】これは、シリコンは1200℃、60分の水素アニールで通常0.5μm程度エッチングされるが、シリコンのエッチング速度は温度が低い方が小さく、また、シリコン表面のマイグレーションも小さくなる。従って降温中に表面に現れたCOPは、エッチングされず消滅しにくくなるからである。

【0009】以上述べた水素アニールとは別のCOPを減少させる方法として考えられるのは、水素アニールで消滅し易いCOPをもったウエーハを作る必要があり、そのためにはウエーハの元になるシリコン単結晶棒を引上げる条件を十分調査検討しなければならない。従来はCOPのような欠陥を減らすには、単結晶の成長速度を遅くして対応してきたが、これではCOPの数は減少するが、その大きさは増大してしまうため、この単結晶棒から得たウエーハを水素アニール処理してもCOPが消滅しない確率の方が高く、現行の技術ではCOP欠陥を駆逐することが困難な状況である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明はこのような問題点に鑑みなされたもので、本発明の目的とする所は、COP等のウエーハ表面、表層部に存在する結晶欠陥を最小限に抑えたシリコン単結晶ウエーハを作製し、酸化膜耐圧のみならず、信頼性試験その他の電気特性に優れたデバイス用シリコン単結晶ウエーハを提供しようとするものである。そして、適切なシリコン単結晶引上げ条件と水素アニール処理条件とを組合せることによって、実際に無欠陥シリコン単結晶ウエーハの生産を可能とすると共にその生産性の向上、水素ガスの少量化、コストダウン等をも達成しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の請求項1に記載した発明は、チョクラス

キー法によりシリコン単結晶棒を成長させ、該単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハを還元性雰囲気中で熱処理する方法において、シリコン単結晶の成長速度を0.6mm/min以上として引上げて得られた、含有酸素濃度が16ppma以下のCOPが高密度に存在するシリコン単結晶棒からスライスして得られたウエーハに対して、急速加熱・急速冷却装置を用いて1200℃以上の温度で、1秒間以上のアニール熱処理を行うことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法である。

【0012】ここで、急速加熱・急速冷却とは、前記温度範囲に設定された熱処理炉中にウエーハを直ちに投入し、前記熱処理時間の経過後、直に取り出す方法や、ウエーハを熱処理炉内の設定位置に配置した後、ランプ加熱器等で直ちに加熱処理する方法である。この直ちに投入し、取り出すというのは、従来より行われている一定時間での昇温、降温操作や熱処理炉内にウエーハを、ゆっくり投入し、取り出すいわゆるローディング、アンローディング操作を行わないということである。ただし、炉内の所定位置まで運ぶには、ある程度の時間を有するのは当然であり、ウエーハを投入するための移動装置の能力に従い、数秒から数分間で行われる。このような機能をもった装置を急速加熱・急速冷却装置(Rapid Thermal Annealer、以下、RTA装置と略称することがある)という。

【0013】このように、まず、CZ法によりシリコン単結晶の成長速度を0.6mm/min以上、より好ましくは、0.8mm/min以上の高速で引上げて、含有酸素濃度が16ppma以下のCOPが高密度に存在するシリコン単結晶棒を作製する。そしてこの単結晶棒からスライスして得られたウエーハに対して、急速加熱・急速冷却装置を用いて、還元性雰囲気下、1200℃以上の温度で、1秒間以上のアニール熱処理を行えば、ウエーハ表面および表層部のCOPを大幅に減少させたシリコン単結晶ウエーハを作製することができ、デバイスにおいては酸化膜耐圧のみならず、信頼性試験等の電気特性も著しく改善することができると共に、特にCOPを減少させることが困難な大直径のウエーハに対しても短時間で処理できるため量産効果もあり、さらに使用水素ガス量を低減できるため安全性も向上する。

【0014】そして、本発明の請求項2に記載した発明は、チョクラスキー法によりシリコン単結晶棒を成長させ、該単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハを還元性雰囲気中で熱処理する方法において、シリコン単結晶の成長速度を0.6mm/min以上、より好ましくは0.8mm/min以上として引上げて得られた、含有酸素濃度が16ppma以下のCOPが高密度に存在するシリコン単結晶棒からスライスして得られたウエーハに対して、バッチ式熱処理炉を用いて1200℃以上の温度で、30分間以上のアニール熱処理を

行うことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法である。

【0015】ここで、バッチ式熱処理炉とは、通常、縦型熱処理炉に設けた複数の棚段に複数のウエーハを載置し、水素ガスを導入して比較的緩やかに昇温した後、所定温度で所定時間熱処理を施し、比較的ゆっくりと降温する、いわゆるバッチ式で熱処理する炉の事であり、一度に大量の熱処理は可能であるが、ウエーハの搬入、搬出時間を加えると1サイクルに長時間を要し、前記RTA装置と比較すると生産性は必ずしも良くないが、温度の制御性に優れており、安定した操業が可能である。

【0016】このように、請求項1に記載した発明と同様の品質のシリコン単結晶棒からスライスして得たシリコンウエーハを、バッチ式熱処理炉で、還元性雰囲気下、1200℃以上の温度で、30分間以上のアニール熱処理を行えば、ウエーハ表面および表層部のCOPを大幅に減少させることができ、デバイスとして酸化膜耐圧、信頼性試験等の電気特性も著しく改善することができると共に、大直径ウエーハに対して特に有効で、生産性の向上、コストダウンを図ることができる。

【0017】この場合、請求項3に記載したように、前記熱処理がされるシリコン単結晶中に高密度に存在するCOPのサイズが60～130nmであること、ならびに前記COPが1個の空洞からなる結晶欠陥（請求項4）であることが好ましい。このような微小サイズのCOPが高密度に存在するシリコン単結晶は、前記したように0.6mm/min以上、特に0.8mm/min以上の高速で引上げれば容易に作製でき、しかも、含有酸素濃度が16ppma以下の単結晶とすれば、COP内壁の酸化膜も殆どなくなるので、ウエーハの水素アニール熱処理によってCOPを極めて容易に消滅させることができる。また、単結晶の含有酸素濃度は、CZ法において、原料融液を収容するルツボの回転数、成長単結晶の回転数、不活性ガス流量、融液温度等を制御して上記数値以下に抑制することができる。

【0018】本発明の請求項5に記載した発明は、COPのサイズが60～130nmであるシリコンウエーハに還元性雰囲気下で1200℃以上の熱処理を施すことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法であり、そして請求項6に記載した発明は、COPが1個の空洞からなる結晶欠陥であるシリコンウエーハに還元性雰囲気下で1200℃以上の熱処理を施すことを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの熱処理方法である。このような微小なサイズのCOPあるいは1個の空洞よりなるCOPのシリコンウエーハであれば、その作製方法を問わず、還元性雰囲気下で高温熱処理をすればCOPが消滅し易いものとなる。

【0019】そして本発明の請求項7に記載したように、前記還元性雰囲気を、100%水素雰囲気、あるいは水素とアルゴンの混合雰囲気とすれば、水素アニール

熱処理効果を十分に挙げ、内壁が酸化膜であるCOPを著しく減少させ、空洞をシリコンで埋めてほぼ無欠陥ウエーハとすることができる。

【0020】さらに、本発明の請求項8に記載した発明は、前記請求項1ないし請求項7に記載した熱処理方法によりウエーハ中のCOPが消滅されたシリコン単結晶ウエーハである。このように、請求項1ないし請求項7に記載した熱処理方法により熱処理して作製されたシリコン単結晶ウエーハは、COPのサイズが小さく、水素アニールによって、確実にウエーハの表面から内部に拡散した水素によりCOPの内壁の酸化膜が還元溶解され、ウエーハ表面からのシリコンの供給により空洞は埋められてCOPは消滅させられ、実際に無欠陥シリコン単結晶ウエーハが得られる。従って、デバイス特性が向上し、歩留も向上する等極めて有用なシリコン単結晶ウエーハとすることができる。

【0021】以下、本発明につきさらに詳細に説明する。本発明者らは、シリコン単結晶ウエーハの表面あるいは内部に存在するCOPの密度を確実に減少させることができる熱処理条件につき、種々実験、調査を重ねた結果、これには先ず、高速で単結晶を引上げて、低酸素濃度で、微小サイズのCOPが高密度に存在する単結晶棒を作製し、これから得たウエーハを水素アニールで熱処理をすれば、COP密度は著しく減少し、無欠陥シリコン単結晶ウエーハを得ることができることを知見し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

【0022】本発明の基本的な考え方は下記の知見に基づいている。すなわち、以前CZ法の通常の条件で引上げたシリコン単結晶中のグローニン赤外散乱体(LSTD)の透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行い、厚さが2～4nmの薄い酸化膜で囲まれた正八面体の空洞が2～3個連結した構造で全体のサイズが100～300nmのオーダであることを報告した(M.Kato et al.: Jpn. Appl. Pys. 35(1996)5597)。

【0023】ところが、その後、さらなる研究の結果、急冷したCZ結晶中のLSTD観察を行うと、1個の独立したシングル型の欠陥があることを初めて発見した。このシングル型も正八面体の空洞で、サイズは60～130nmで、酸化膜は上記通常冷却の場合よりもさらに薄いか、存在しない場合もあることが判明した。そして、シングル型とツインヘトリプレット型の違いは、欠陥成長の初期段階においてはシングル型で、ツインヘトリプレット型はその後の成長過程において形成されることも判ってきた。

【0024】図5は、ツイン型空洞の形成過程を示した模式図である。成長単結晶の冷却過程において、先ず(a)では空孔20の凝集が始まり微小空洞が形成される。(b)そして拡散してくる空孔を吸収して成長すると同時に、空洞の周りに格子間酸素21が集まってきて薄い酸化膜22が形成される。(c)(d)では空洞が

10

20

30

40

50

薄い酸化膜によって取り囲まれ、この酸化膜が空洞内に空孔が吸収されるのを妨害するようになる。その後、この欠陥がより大きく成長するように、空孔が酸化膜の最も弱いサイトを攻撃し始める。この弱いサイトが形成されると第二の空洞23が膨らんでツイン型の空洞が完成する(e)。

【0025】この場合、シングル型とツイン〜トリプレット型の生成条件の違いは、高速で引上げ、急冷するとシングル型でサイズは小さいが多数発生し、低酸素濃度ではCOP内壁の酸化膜が極めて薄いか付いていない。逆に低速で引上げ、ゆっくり冷却するとツイン〜トリプレット型に成長して数は減少するが、COP内壁の酸化膜は厚くなっていく傾向がある。

【0026】そこで、上記現象をさらに詳細に解析した結果、従来はCOP等の欠陥を減らすために低速で単結晶成長を行い、残留している大きなツイン〜トリプレット型COP欠陥をウエーハの水素アニールで消滅させようとしていたことになる。これでは1個のCOPが大き過ぎる上に、その表面に厚い酸化膜があるので、水素アニールによって消滅させることが困難である。これに対して、本発明では、逆に高速で、含有酸素濃度の低い単結晶を成長させ、微小で表面に酸化膜のないあるいはあっても薄いシングル型COPを多数発生させた単結晶棒を作り、後工程のウエーハの水素アニールによる熱処理を施せば、COPは容易にかつ完全に消滅できると考えたものである。

【0027】本発明では、シリコン単結晶成長条件の内、引上げ速度は、0.6mm/min以上、より好ましくは0.8mm/min以上の高速として、COPの個数が多いが、サイズが例えば60~130nmと小さいシングル型のものが多いものとし、極力ツイン〜トリプレット型に成長しないようにした。従って、本発明ではより好ましくは、例えば1.0mm/min以上といった、引上げ結晶の直径に応じて可能な限り高速で結晶を成長させるのが望ましい。0.6mm/min未満では、緩速冷却となってツイン〜トリプレット型COPに成長し個数は減少するが、COP内壁の酸化膜も厚くなるので好ましくない。このシングル型COP1個のサイズは、60~130nm程度で、内壁の酸化膜は低酸素濃度では成長していない場合が多い。

【0028】シリコン単結晶棒の品質として、含有酸素濃度を16ppma(JEIDA)以下、好ましくは10ppma以下とするのが望ましい。16ppmaを超えると生成したCOP内壁の酸化膜が厚くなり、後工程の水素アニールでのCOPの消滅が不完全になったり、熱処理時間が長くなる等、品質や生産性に影響するようになる。

【0029】シリコン単結晶棒の含有酸素濃度を制御するには、単結晶引上げ炉における、不活性ガス流量、ルツボの回転数、成長単結晶の回転速度、シリコン融液の

温度等を適切に制御する等、従来公知の方法で簡単に達成することができる。

【0030】続いて、上記シリコン単結晶をスライスして得たシリコンウエーハを急速加熱・急速冷却装置(RTA装置)またはバッチ式熱処理炉を用いて、熱処理を水素濃度100%あるいは水素とアルゴンとの混合の還元性雰囲気下で、1200℃以上の温度で、RTA装置では1秒間以上、バッチ式熱処理炉では30分間以上、滞在させることでCOPを著しく減少させることができる。特に、この熱処理条件によればCOP密度を実質的に零にすることも可能である。そして、この水素アニール処理したウエーハを使用すれば、半導体デバイスにおいて、酸化膜耐圧のみならず経時絶縁破壊特性といった電気特性の値も向上する。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態につき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の水素アニール工程で用いられる、シリコン単結晶ウエーハを急速加熱・急速冷却できる装置の加熱方式としては、熱放射によるランプ加熱方式、レーザ光線によるレーザ加熱方式、X線によるX線加熱方式および抵抗加熱方式によるヒーターのような装置を挙げることができる。市販されているものとして、例えばAST社製、SHS-2800のような装置を挙げることができ、これらは特別複雑で高価なものではない。

【0032】ここで、本発明で用いたシリコン単結晶ウエーハの急速加熱・急速冷却装置(RTA装置)の一例を示す。図6は、抵抗加熱型急速加熱・急速冷却装置の概略断面図である。図6の熱処理装置10は、例えば炭化珪素あるいは石英からなるベルジャ1を有し、このベルジャ1内でウエーハを熱処理するようになっている。加熱は、ベルジャ1を囲繞するように配置される加熱ヒータ2、2'によって行う。この加熱ヒータは上下方向で分割されており、それぞれ独立に供給される電力を制御できるようになっている。もちろん加熱方式は、これに限定されるものではなく、いわゆる輻射加熱、高周波加熱方式としてもよい。加熱ヒータ2、2'の外側には、熱を遮蔽するためのハウジング3が配置されている。

【0033】炉の下方には、水冷チャンバ4とベースプレート5が配置され、ベルジャ1内と、外気とを封鎖している。そしてウエーハ8はステージ7上に保持されるようになっており、ステージ7はモータ9によって上下動自在な支持軸6の上端に取りつけられている。水冷チャンバ4には横方向からウエーハを炉内に出し入れできるように、ゲートバルブによって開閉可能に構成される不図示のウエーハ挿入口が設けられている。また、ベースプレート5には、ガス流入口と排気口が設けられており、炉内ガス雰囲気を調整できるようになっている。

【0034】以上のような熱処理装置10によって、ウ

10

20

30

40

50

エーハの急速加熱・急速冷却する熱処理は次のように行われる。まず、加熱ヒータ2、2'によってベルジャ1内を、例えば1200℃以上の所望温度に加熱し、その温度に保持する。分割された加熱ヒータそれぞれを独立して供給電力を制御すれば、ベルジャ1内を高さ方向に沿って温度分布をつけることができる。したがって、ウエーハの処理温度は、ステージ7の位置、すなわち支持軸6の炉内への挿入量によって決定することができる。

【0035】ベルジャ1内が所望温度で維持されたなら、熱処理装置10に隣接して配置される、不図示のウエーハハンドリング装置によってウエーハを水冷チャンバ4の挿入口から入れ、最下端位置で待機させたステージ7上に例えばS i Cボートを介してウエーハを乗せる。この時、水冷チャンバ4およびベースプレート5は水冷されているので、ウエーハはこの位置では高温化しない。

【0036】そして、ウエーハのステージ7上への載置が完了したなら、すぐにモータ9によって支持軸6を炉内に挿入することによって、ステージ7を1200℃以上の所望温度位置まで上昇させ、ステージ上のウエーハに高温熱処理を加える。この場合、水冷チャンバ4内のステージ下端位置から、所望温度位置までの移動には、例えば20秒程度しかかからないので、ウエーハは急速に加熱されることになる。

【0037】そして、ステージ7を所望温度位置で、所定時間停止（1秒間以上）させることによって、ウエーハに停止時間分の高温熱処理を加えることができる。所定時間が経過し高温熱処理が終了したなら、すぐにモータ9によって支持軸6を炉内から引き抜くことによって、ステージ7を下降させ水冷チャンバ4内の下端位置とする。この下降動作も、例えば20秒程度で行うことができる。ステージ7上のウエーハは、水冷チャンバ4およびベースプレート5が水冷されているので、急速に冷却される。最後に、ウエーハハンドリング装置によって、ウエーハを取り出すことによって、熱処理を完了する。さらに熱処理するウエーハがある場合には、熱処理装置10の温度を降温させてないので、次々にウエーハを投入し連続的に熱処理をすることができる。

【0038】以上のような、急速加熱・急速冷却の可能な熱処理装置を用い、水素100%雰囲気中で、シリコン単結晶ウエーハを枚葉式で熱処理を行った。使用したシリコン単結晶ウエーハは、上記チョクラルスキー法（CZ法）により、0.8mm/min~1.2mm/minの引上げ速度で製造された、含有酸素濃度が16ppma以下で、かつ1個のサイズが60~130nmで空洞からなるCOPが高密度に存在するシリコン単結晶棒を、スライスして鏡面加工された、直径が8インチで、結晶方位が<100>のウエーハである。

【0039】熱処理の還元性雰囲気は、水素ガス100%とすることができるが、水素の還元力を調整する、あ

るいはスリップ転位の発生を抑制する、その他安全上等の理由からアルゴンとの混合気としてもよい。熱処理の温度条件は1200℃以上とし、処理時間は1秒間以上とした。1200℃未満ではCOPをほぼ完全に消滅させることが難しいし、1秒未満の短時間では熱処理効果が得られない。

【0040】このように、本発明のサイズの小さいCOPを有するウエーハにRTA装置を用いて水素アニールして得られたウエーハは、特に表面のCOPが殆ど消滅しており、無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。従って、この水素アニール処理したウエーハを使用すれば、半導体デバイスとしても、酸化膜耐圧、経時絶縁破壊特性等の電気特性に優れたデバイスを作製することができる。RTA装置の場合は、昇温レートが極めて速く、COPが消滅する温度になるのに要する時間が極めて短いため、多数のシングル型COPが存在しても容易に高温になり、COPが消滅するものと考えられる。

【0041】別の水素アニールとしてバッチ式熱処理炉を使用することもできる。ここで、バッチ式熱処理炉とは、通常、縦型または横型の熱処理炉に複数のウエーハを載置し、水素ガスを導入して比較的緩やかに昇温した後、所定温度で所定時間熱処理を施し、比較的ゆっくりと降温する、いわゆるバッチ式の熱処理炉であり、一度に大量の熱処理は可能であるが、ウエーハの搬入、搬出時間を加えると1サイクルに長時間を要し、前記RTA装置と比較すると生産性は必ずしも良くないが、温度の制御性に優れており、安定した操業が可能である。

【0042】バッチ式熱処理炉による水素アニールの熱処理条件は、基本的には上記RTA装置の場合と変わらず、水素ガス100%雰囲気下、あるいはアルゴンとの混合雰囲気下1200℃以上で処理するが、熱処理時間は30分間以上が望ましい。30分未満では熱処理効果が十分挙げられず、COPはあまり消滅しない。

【0043】このように、バッチ式縦型熱処理炉によっても、本発明のサイズの小さいCOPを有するウエーハに水素アニールして得られたウエーハのCOPは殆ど消滅しており、無欠陥シリコン単結晶ウエーハを製造することができる。従って、この水素アニール処理したウエーハを使用すれば、半導体デバイスとして、酸化膜耐圧、経時絶縁破壊特性等の電気特性を向上させることができる。また、別の測定方法によると、ウエーハ表面から約0.5μm深さまでのウエーハ表層部のCOPの総数に関しては、バッチ式熱処理炉で処理した方が約半分と有利な結果が得られており、目的効果によって、RTA装置と使い分けることができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明の実施例と比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) シリコン単結晶引上げ速度 (SE) を、0.6、0.95、1.4mm/minの三段階とし、含有酸素濃度 (Oi) が同じ16ppmaで直径8インチの単結晶棒を作製し、それからウエーハを準備した。このウエーハを1000~1220℃の範囲で水素アニールを行った。熱処理後、表面のCOPを光散乱装置のLPD (Light Point Defect) モードで測定した。

【0045】 その結果、図1に示したように、RTA装置 (AST社製SHS-2800) を用いた、100%水素、1200℃、10秒の水素アニール後のCOPは、サイズが0.20~0.12μmの範囲において、それぞれ50、6、2個/ウエーハであり、引上げ速度の速い方がCOPが著しく減少した。ちなみに、SE (引上げ速度) が1.4mm/minで、Oiが16ppmaのウエーハに対して、水素100%、1200℃、1時間のバッチ式熱処理炉による水素アニールでは、90個/ウエーハである。

【0046】 このことから、熱処理温度としては、1200℃以上が好ましいこと、また高速引上げウエーハを水素アニールすると、LPD (COP) 欠陥が消滅し易いことが判ると共に、結果としてCOPの少ないウエーハを得ることができることが判る。引上げ速度としては、引上げ結晶の直径にもよるが、0.6mm/minより遅いと、COPが成長し過ぎて、水素アニールによる改善効果が余り望めないことも判る。

【0047】 (実施例2) デバイスに影響を与える実際にデバイス後の表面となる、表面から約0.5μm深さまでの表層部のCOPの総数が問題となるが、これを一度に直接パーティクルカウンターでは計測することが出来ない。そこで、熱酸化処理により酸化膜の厚さを何段階かに変えて、その酸化膜の上からパーティクルカウンターでシリコン中COPを測定することで、深さ方向に積分した形で測定することにした。例えば厚さ1.0μmまでの酸化膜の成長を何段階かで行い、シリコン表面から深さ0.5μmまでのCOPの総数 (積分値) を測定した。以後、この測定法を酸化膜法という。

【0048】 図2は、この酸化膜法によるCOP測定を適用した水素アニールの効果を示したものである。シリコン単結晶引上げ速度を、1.4、1.4、0.95mm/minとし、含有酸素濃度 (Oi) がそれぞれ16、12、16ppmaのウエーハを準備し、表面に厚さ0.95μmまでの酸化膜 (SiO₂) を熱酸化により生成させた試料を作製し、ウエーハ表層部のCOPを酸化膜法により測定した。別に上記3種類のウエーハをRTA装置を用いて、100%水素、1200℃、10秒間の水素アニールを行ったのち、上記と同様に表面に厚さ0.95μmまでの酸化膜 (SiO₂) を熱酸化により生成させた試料を作製し、ウエーハ表層部のCOPを酸化膜法により測定した。

【0049】 その結果を、水素アニール熱処理効果として、シリコン単結晶引上げ条件別に、水素アニール熱処理前と水素アニール熱処理後のウエーハ表層部のLPD [COP] (個数/ウエーハ) を図2に棒グラフとして示した。図2から明らかなように、引上げ速度が1.4mm/minと速く、酸素濃度が12ppmaの試料のLPDの数の減少率 (約72%) が最も大きかった。水素アニールしないウエーハでは、0.95mm/minで引上げたウエーハのLPDが最も少なかった (約6200個/ウエーハ) が、水素アニールを行った場合、LPDの減少率が最も小さかった (約18%)。このことは、低速成長でCOPの数が少なくても、サイズが大きければ、消滅しにくいことを、また、高速成長でCOPの数は多いが、サイズが小さければ消滅し易いことを示している。また、含有酸素濃度が低ければ消滅し易いことも示している。従って、高速引上げで低酸素濃度のウエーハを使用することが、水素アニールによるCOPの低減には最も有効であるということである。

【0050】 (実施例3) 次に、RTA装置による水素アニール処理とバッチ式熱処理炉での水素アニール処理効果を比較してみた。シリコン単結晶引上げ速度 (SE) を、1.4mm/minとし、含有酸素濃度 (Oi) が16ppmaのウエーハを準備し、RTA装置を用いて水素100%、1200℃、10秒間の水素アニールを行った。別にバッチ式熱処理炉では水素アニール処理時間を60分間とした以外は、RTA装置と同条件で熱処理した。その結果を、図3の棒グラフに示す。図3から明らかなように、RTA装置によれば、ウエーハ表面のCOPは約8個/ウエーハと著しく減少しており、バッチ式熱処理炉 (約93個/ウエーハ) より遙かに有利である。

【0051】 次に、ウエーハ表層部のCOPの水素アニール熱処理効果を比較するため、熱酸化法COP測定を用いた。ウエーハの履歴と水素アニール処理条件は上記と同一である。また、熱酸化法のウエーハの熱処理も、実施例2と同様にして熱処理を施して0.95μmまでの酸化膜を成長させた後、COPを測定した。その結果を、図4に棒グラフで示す。図4から明らかなように、RTA装置によれば、ウエーハ表層部 (約0.5μm深さまで) のLPD (COP) の個数 (深さ方向の積分値) は、約2000個/ウエーハであるのに対して、バッチ式処理の試料は約950個/ウエーハであり、ウエーハ表面から約0.5μm深さまでのCOPの総数に関してはバッチ式熱処理炉で処理した方が有利である。

【0052】 尚、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0053】 例えば、上記実施形態では図6に示したよ

うな抵抗加熱式熱処理装置を用いたが、本発明はこのような装置により行わなければならないのではなく、シリコン単結晶ウエーハを急速加熱・急速冷却することができる熱処理装置で、1200℃以上に加熱することができるものであれば、原則としてどのような装置であっても用いることができる。例えば、レーザ加熱器、X線加熱器、ランプ加熱器を用いてもよいし、バッチ式熱処理炉により熱処理してもよい。

【0054】

【発明の効果】以上詳述したように、CZ法によりシリコン単結晶の成長速度を0.6mm/min以上として引上げて得られた、含有酸素濃度が16ppma以下で、シングル型COPが高密度に存在するシリコン単結晶棒からスライスして得られたウエーハに対して、急速加熱・急速冷却装置あるいはバッチ式熱処理炉を用いて、還元性雰囲気下で高温の熱処理をすることにより、ウエーハ表面および表層部のCOPを著しく低減させることができ、無欠陥ウエーハを作製することができる。従って、電気特性に優れたデバイス用ウエーハとしての利用価値は極めて高いものである。また、適切な単結晶成長条件と水素アニール条件を組合せることにより、特に大直径のウエーハについてはCZ法により高速引上げ

【図面の簡単な説明】

【図1】急速加熱・急速冷却装置で水素アニール熱処理を行った後のウエーハ表面のLPD(COP)個数と熱処理温度の関係を示した図である。

【図2】水素アニール熱処理効果として、シリコン単結晶引上げ条件別に、水素アニール熱処理前と水素アニール

ル熱処理後のウエーハ表層部のLPD[COP] (個数/ウエーハ)を比較した図である。

【図3】RTA装置およびバッチ式熱処理炉による水素アニール処理条件と得られたLPD(COP)個数を比較した図である。

【図4】RTA装置およびバッチ式熱処理炉による水素アニール処理して得られたウエーハ表層部のLPD(COP)個数を比較した図である。

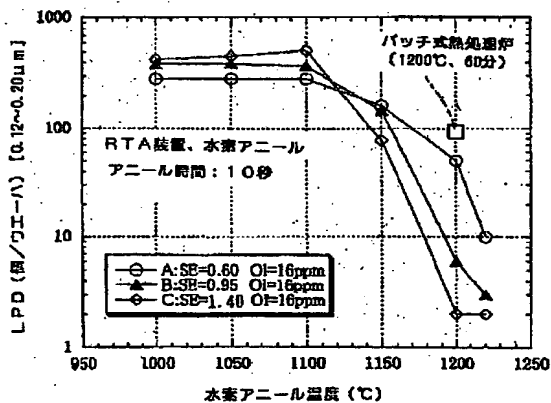
【図5】ツイン型空洞の形成過程を示した模式図である。(a) 空孔の凝集、(b) 薄い酸化膜の形成、(c) 酸化膜による空孔吸収の妨害、(d) 第二の空洞の成長、(e) ツイン型空洞の完成。

【図6】ウエーハを急速加熱・急速冷却できる装置の一例を示した概略断面図である。

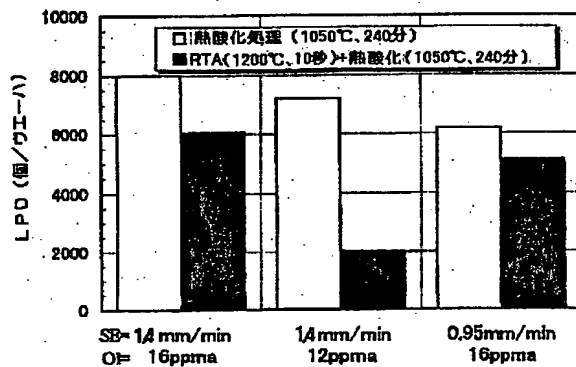
【符号の説明】

- 1…ベルジャ、
- 2, 2'…加熱ヒータ、
- 3…ハウジング、
- 4…水冷チャンバ、
- 5…ベースプレート、
- 6…支持軸、
- 7…ステージ、
- 8…シリコンウエーハ、
- 9…モータ、
- 10…熱処理装置、
- 20…空孔、
- 21…格子間酸素、
- 22…酸化膜、
- 23…第二の空洞、
- 24…穴。

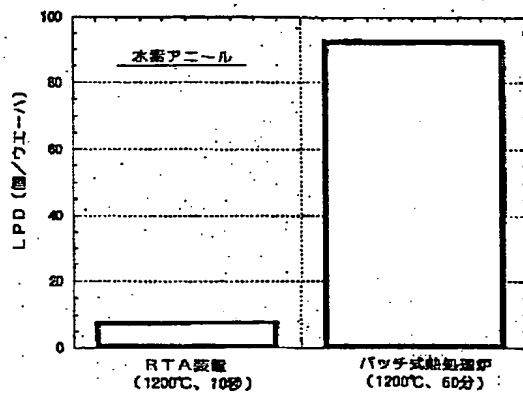
【図1】



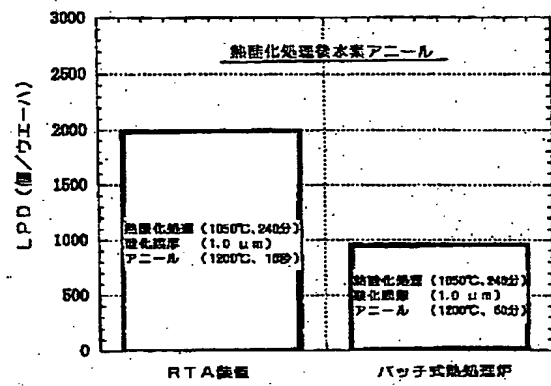
【図2】



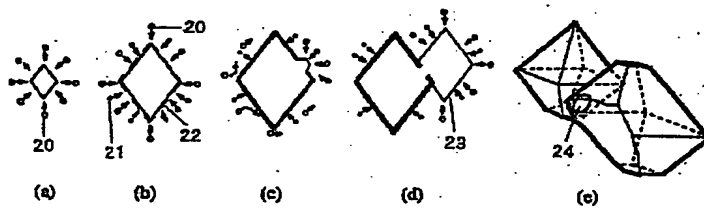
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

